

Lamination basse pression du LTCC

Tests préliminaires de formulation de composés ("colles") permettant l'assemblage à température modérée et à basse pression de feuilles de LTCC.

Thomas Maeder, 10.6.2011 (mise à jour rapport du 13.5.2011)

Projet : laboratoire

Table des matières

1. INTRODUCTION	2
2. SYSTEMES TESTES	3
3. RESULTATS	4
4. EVALUATION	6
5. REFERENCES	9

Résumé

Quelques tests de formulation de couche adhésive pour LTCC ont été effectués, en visant les propriétés suivantes :

- À température ambiante (TA), la couche n'est idéalement pas collante.
- À haute température (HT), la couche devient très molle / liquide.
- HT n'est pas trop élevée, <70°C :
 - Dans la gamme des possibilités de la presse de lamination du LPM
 - Pas trop de déformation du corps des feuilles de LTCC

Trois types de solutions ont été testées :

- A) Polymère mou + plastifiant : le plus classique
- B) Polymère + cire : cristallisation du plastifiant à TA – transition plus franche

Plusieurs formulations intéressantes des deux types (A et B) ont été identifiées. D'autre part, ces résultats ouvrent la perspective d'obtenir un ramollissement en surface du LTCC par ajustement des formulations.

1. Introduction

Principe de base

Les solutions développées précédemment [1-6] pour la lamination basse pression du LTCC utilisent des bandes adhésives ou des solvants, et ne sont pas très pratiques :

- Bandes adhésives :
 - o Collage assez délicat
 - o Beaucoup de liant ajouté → déliantage nettement plus difficile
- Solvants :
 - o Sérigraphie avant lamination (donc utilisation d'un masque spécifique)
 - o Interaction mal contrôlée – risque dégradation du LTCC

On cherche donc à développer une "colle" pour LTCC ayant les caractéristiques suivantes :

- Dépôt par sérigraphie
 - o Consistance idéalement visqueuse, thixotrope
 - o Dépôt sur tout le substrat, sans structuration, avant découpe laser
 - o Donc une seule trame "colle" générique, pas besoin de trames dédiées
- Séchage
 - o Couche solide, peut être molle, mais pas (trop) collante
 - o Permet la découpe laser sans accumuler la poussière
- Sérigraphie : tolère la présence de couches par-dessus
- Lamination : possible sous conditions modérées – sert de "colle"

Suivant les besoins et les matériaux, on peut viser deux modes de lamination :

1. Colle à pression modérée, à froid
2. Colle à très basse pression, à chaud ($\leq 70^\circ\text{C}$)

Colle à pression modérée, à froid

On vise une substance très tendre, genre élastomère ayant la consistance minimale pour ne pas attraper la poussière. Une telle formulation (type A) comporte donc typiquement un polymère et un plastifiant, dissous dans un solvant ou mélange de solvants :

- Le polymère est de préférence tendre à la base (température de transition vitreuse, T_g , basse), afin de ne pas nécessiter trop de plastifiant.
- On peut aussi volontairement ajouter trop de plastifiant, voire un autre plastifiant spécifique au LTCC, afin de ramollir la surface de la bande.

Colle à très basse pression, à chaud

On peut prendre les mêmes formulations que ci-dessus, voire faire encore mieux, en incorporant une "cire" cristalline à TA et liquide à HT (servant de plastifiant / solvant à HT – type B). Ce dernier type de formulation est plus ardu, car la cire doit être bien compatible avec le polymère à HT, tout en cristallisant de manière suffisamment rapide à TA.

2. Systèmes testés

Solvants

- Solvant de base : cyclohexanol (cH)
 - Visqueux
 - Attaque modérée du LTCC
 - Tend moins à passer à travers le LTCC que le propylène glycol (PG)
 - Évaporation à température réduite, vers 80-120°C
 - Faible évaporation à TA (alcools : grand contraste TA – HT – favorable)
- Autres, selon les cas (températures d'évaporation comparables à cH)
 - n-hexanol (nH, propriétés semblables, plus faible viscosité)
 - DPGDME = dipropylène glycol diméthyl éther : améliorer diss. PEG
 - D-limonène (DL, évaporation + rapide, moins nocif que cH)
- Système remplaçable par solvants plus HT si souhaité
 - Terpinéol, texanol, PG, octanol, ...

Polymères (résines)

- EC : éthylcellulose (cellulose ethoxylée)
 - Désignations : EC-x-48 où x = 4, 46 ou 300 (3 masses moléculaires)
 - Viscosité¹ (liée à la masse molaire) : 4, 46 ou 300 mPa·s
 - Degré de substitution -OH → -O-C₂H₅ (hydroxy → éthoxy) = 48%
- PVB : polyvinyl butyral
 - Désignation : PVB-7-80
 - Masse molaire : 80 kDa (viscosité² : 7 mPa·s)
 - Degré de substitution : 80% butyral, 19% alcool, 1% acétate
- HPC : hydroxypropylcellulose (HPC-100, 100 kDa)
- PVP : polyvinylpyrrolidone (PVP-360, 360 kDa)

Plastifiants & cires (molécules simples / polymères solides à TA)

- TEG-EH : triéthylène glycol bis(2-éthylhexanoate) ($T_f / T_{eb} = -50/344^\circ\text{C}$)
- TA : triacétine – triacétate de glycérol ($T_f / T_{eb} = 3/258^\circ\text{C}$)
- PEG-x : polyéthylène glycol (-x = masse moyenne en Da ; 400, 1k, 1k5 ou 10k)
 - PEG-400 ($T_f = 6^\circ\text{C}$)
 - PEG-1k ($T_f = 38^\circ\text{C}$)
 - PEG-1k5 ($T_f = 44^\circ\text{C}$)
 - PEG-10k ($T_f = 62^\circ\text{C}$)
- DEPD : 2,2-diéthyl-1,3-propanediol ($T_f / T_{eb} = 61/214^\circ\text{C}$)
- TMP : triméthylolpropane, 2-hydroxyméthyl-2-éthyl-1,3-propanediol (58/295°C)
- 16ol : hexadécanol (49/344°C)

¹ 5% masse dans mélange toluène:éthanol 80:20.

² 6% masse dans méthanol.

3. Résultats

No test	Liant	Additif(s)	Observations
331	PVB-7-80	PEG-400	Domaine de compatibilité PVB-PEG restreint (d'autant plus pour les PEGs longs, solides pour $\geq 1k$) – forme une peau sur une large gamme de compositions → pas bon.
332		PEG-1k	
333		PEG-1k5	
334	PVB-7-80	DEPD (TEG-EH)	Bonne compatibilité. En fonction du rapport DEPД:liant : $\approx 1:1$ Élastomère mou, pas collant à TA, mais pas assez collant à 70°C (évaporation DEPД ?) $\approx 3:1$ Initialement trop collant, lendemain trop sec en surface (évaporation DEPД) $\approx 6:1$ Trop mou, cristallisation DEPД trop lente au séchage (#339 – EC-46-48 le meilleur) $\approx 10:1$ Cristallisation DEPД un peu plus rapide (le meilleur : #339 – EC-46-48), mais pas assez (+ TEG-EH : encore pire)
335	HPC-100		Conclusions : système pas favorable : <ul style="list-style-type: none"> - Cristallisation de DEPД difficile - Évaporation de DEPД trop rapide
339	EC-46-48		
336	HPC-100	TMP	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne compatibilité - Cristallisation TMP pas observée pour TMP:liant $\leq 3:1$ - Reste collant pour $\geq 2:3$ - TMP:HPC $\approx 1:2$ → résultats acceptables pour type A
337	PVP-360	TMP PEG-10k	<ul style="list-style-type: none"> - PVP-TMP : résultats semblables à HPC-TMP, mais HPC meilleur que PVP – moins hygroscopique & décomposition à plus basse température - Type B possible, mais formulation pas optimale ici – optimiser compatibilité (voir #341)
338	EC-46-48	TMP	En fonction du rapport TMP:EC : $\approx 2:1$: élastomère mou, pas collant à TA, mais pas assez collant à 70°C $\approx 3:1$: début de séparation (EC forme une peau) $\approx 6:1$: fortement séparé – pas de cristallisation rapide de TMP Conclusion : EC & TMP trop incompatibles pour type B ; type A possible avec $\approx 2:1$, mais combinaison TMP-HPC meilleure
341	PVP-360	PEG-1k PEG-10k	<ul style="list-style-type: none"> - Mélange binaire PVP & PEG-1k pas favorable : PEG:PVP $\geq 20:1$ nécessaire pour cristalliser PEG au séchage - PEG-10k précipite en pâte → refroidir rapidement après préparation pour précipiter suspension fine PEG-10k - Système ternaire avec contribution PEG-10k : prometteur – cristallisation correcte par PEG-10k au séchage (type B) - Faible teneur en PVP → pas de problème attendu au déliantage - Stabilité pas très bonne – tendance à cristalliser plus grosses particules (probablement PEG-10k) après 2 semaines

No test	Liant	Additif(s)	Observations
343	PVB-7-80	TEG-EH 16ol	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne compatibilité entre TEG-EH & PVB - Type A : meilleur compromis TEG-EH : PVB \approx 1:1 – pas collant à TA, et très tendre à 60-70°C - Type B : 16ol : TEG-EH : PVB \approx 3:1:1 : très bon, solution dans cH stable et claire à court terme (< 1 semaine), mais tendance à former des précipités après > 2 semaines → limiter la concentration de 16ol
344	PVB-7-80	PEG-400 16ol	<ul style="list-style-type: none"> - Type B : rapport 16ol : PVB grand difficile, car conflit entre solubilité limitée de 16ol (max 16ol) et viscosité suffisante (min PVB) → voir #345-346 - Pas mal : 16ol : PEG-400 : TEG-EH \approx 3:1:1 : très bon au séchage, mais solution trouble dans cH (stable \geq 10 jours)
345	EC-46-48	TEG-EH 16ol	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne compatibilité entre TEG-EH & EC - 5% EC-46-300 donne \approx la même viscosité (voire plus) que 10% EC-46-48 → Type A : 46 ou moins (minimiser solvant) → Type B : 300 ou plus (maximiser 16ol : EC) - Type A : meilleur compromis TEG-EH : EC \approx 1:1 (encore un peu collant) ou un peu moins : très tendre à 60-70°C - Type B – rapports 16ol : TEG-EH : EC \approx 3:1:1 pour EC-46-48 \approx 5:1:1 pour EC-46-300 : meilleur contraste TA-HT
346	EC-46-300		
350 351	EC-4-48	TA	<ul style="list-style-type: none"> - #350 & 351 différents uniquement par solvant : #350 = cH pur, #351 = mélange DL – cH (→ 2/3 de DL possible pour dissoudre EC, mais pas DL pur) - TA intéressant car totalement inoffensif (graisse), mais défauts : 1) un peu trop volatil ; 2) "préfère" LTCC DP951 à EC, et le ramollir fortement ; 3) pas le meilleur avec EC – compatibilité en fait limitée [7]

4. Évaluation

Type A

Quelques formulations intéressantes sont données ci-dessous (proportions en % masse).

No test	Solvant	Plastifiant	Liant	Notes
336-5	37 cH 41 nH ³	7 TMP	15 HPC-100	- Séché : soluble à l'eau - Peu d'interaction attendue avec LTCC - Défaut : peu de charge (22%)
343-3	80 cH	10 TEG-EH	10 PVB-8-80	- PVB souvent utilisé comme liant LTCC - Avec plus de plastifiant, base pour ramollissement contrôlé du LTCC
345-1	80 cH	10 TEG-EH	10 EC-46-48	- Liant différent du LTCC - Avec EC moins visqueuse : moins de solvant → moins d'attaque du LTCC
350-2 350-3 351-2 351-3	50 cH 40 cH 11 cH + 22 DL 34 cH + 4 DL	30 TA 36 TA 40 TA 37 TA	20 EC-4-48 24 EC-4-48 27 EC-4-48 25 EC-4-48	- Charge maxi plast. + liant : $\geq 2/3$! - Permet application en une couche - Excès TA agressif pour LTCC DP951

Les propriétés des couches séchées ont été optimisées sur l'alumine ; sur LTCC, elles peuvent varier en raison des interactions plastifiant – LTCC :

- Peu d'interactions attendues : #336-5 (HPC – TMP), en raison de l'affinité plus grande de TMP pour HPC
- Interactions plus importantes : #343-3 (PVB – TEG-EH) & #345-1 (EC – TEG-EH), en raison de la compatibilité attendue de TEG-EH avec le LTCC

Ces interactions peuvent nécessiter un changement des proportions, mais offrent aussi la possibilité d'influencer le LTCC en surface, permettant une déformation plus facile autour de objets topographiques tels que des traces de conducteurs :

- Ajustement des propriétés mécaniques : varier le rapport plastifiant : liant
- Ramollissement contrôlé du LTCC : ajouter une grande quantité d'un plastifiant compatible avec LTCC (p.ex. TEG-EH) et bien faire diffuser

Pour ajuster la viscosité de la solution :

- Varier le mélange de solvants (influence aussi l'interaction avec le LTCC)
- Varier la teneur en liant (conserver le même rapport plastifiant:solvant)

³ Éventuellement remplacer par mélange 9 cH + 1 PG (PG = propylène glycol) – moins agressif pour LTCC, mais plus visqueux → diminuer concentration liant en conséquence.

Type B

Trois compositions intéressantes sont données ci-dessous, deux (#343-5 & #344-4, plastifiants différents) avec un liant (PVB) couramment utilisé pour le LTCC, et l'autre (#346-1) à base d'éthylcellulose à masse molaire très élevée. Bien entendu, on peut aussi appliquer ce dernier résultat au PVB, si on dispose d'une variante à masse molaire très élevée.

No test	Solvant	Plastifiant	Liant Cire	Notes
(343-5)	64 cH	8 TEG-EH	8 PVB-8-80 20 16ol	<ul style="list-style-type: none"> - Rapport C:P:L \approx 5:2:2 - Rapports un peu ajustés par rapport à #343-5 pour éviter précipitation de 16ol - PVB : liant courant pour LTCC
344-4	60 cH	10 PEG-400	10 PVB-8-80 20 16ol	<ul style="list-style-type: none"> - Rapport C:P:L \approx 2:1:1 - Charge correcte, 40% - Fond & cristallise bien
346-6	68 cH	6 TEG-EH	6 EC-300-48 20 16ol	<ul style="list-style-type: none"> - Rapport C:P:L \approx 10:3:3 - Refond très bien à 50-60°C - Augmenté EC + TEG-EH : plus de viscosité & de charge

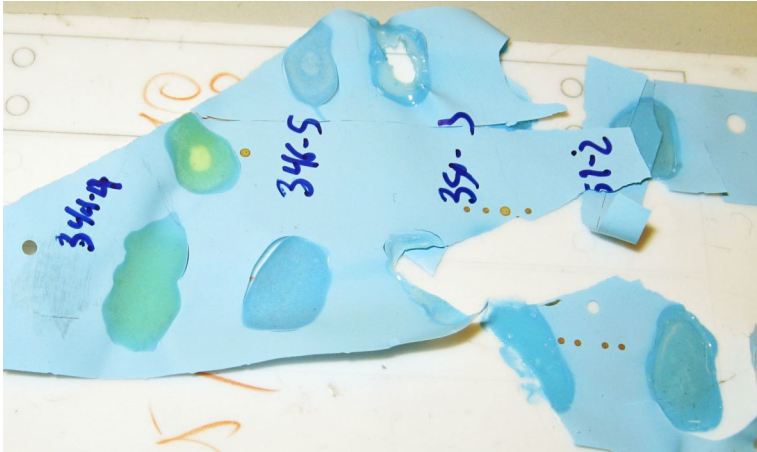
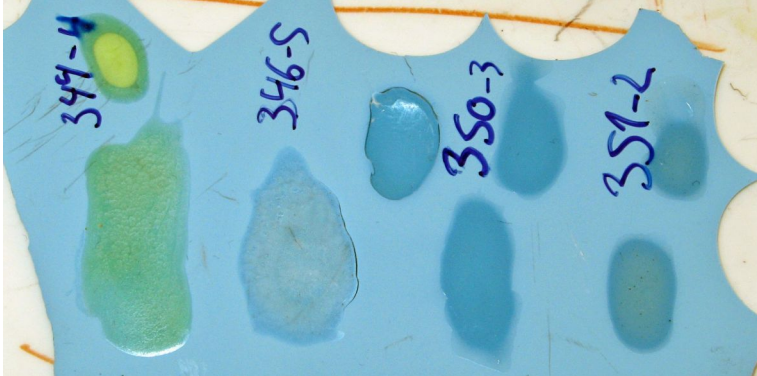
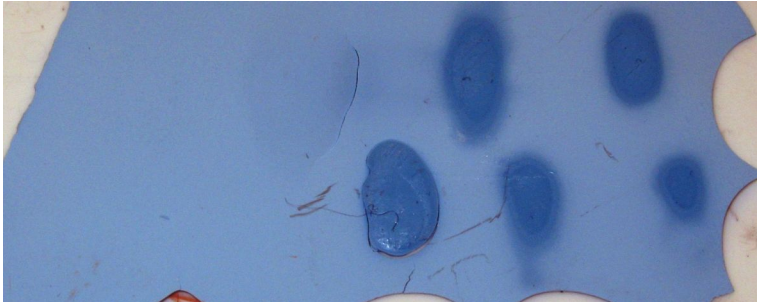
Comparaison

Pour des tests rapides sur LTCC (spatulé à la main), on constate que TA a un fort effet ramollissant sur le LTCC DuPont 951, indépendamment du solvant utilisé (cH ou 2 DL + 1cH, #350-3 ou #351-2). #344-4 est comme prévu le moins agressif (PEG-400 & 16ol ont peu d'affinité pour le liant acrylate supposé de DP951). #346-5 est légèrement plus agressif (effet de TEG-EH).

Le TA n'est pas donc le meilleur plastifiant pour une composition de type A sur DP951. TEG-EH est meilleur : plus compatible avec EC, apparemment moins tendance à partir dans LTCC (à confirmer) et nettement moins volatil. Cependant, la formulation de base avec EC-4-48 est intéressante, car elle permet >50% de matière non-évaporable.

Pour le type B, #344-4 est très bon : peu agressif et cristallise de façon fiable, même séché à 50°C (voir photos), et compatible apparemment même avec DP 951 50 μ m !

Le séchage à 50°C ou 60°C n'apporte pas d'avantage apparent, étant donné que les principaux problèmes semblent venir de certains plastifiants plutôt que du solvant. On peut donc apparemment continuer de sécher à 80°C.

LTCC	#344-4 (B) #346-5 (B) #350-3 (A) #351-2 (A)	Temp. de séchage
DP 951 50 μm Face avant		50°C 60°C
DP 951 250 μm Face avant		50°C 60°C
DP 951 250 μm Face arrière		60°C 50°C

5. Références

- [1] Roosen-A, "New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices", *Journal of the European Ceramic Society* 21 (10-11), 1993-1996, 2001.
- [2] Suppakarn-N Ishida-H Cawley-JD, "Roles of poly(propylene glycol) during solvent-based lamination of ceramic green tapes", *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2), 289-294, 2001.
- [3] da-Rocha-ZM Garcia-NI de-Oliveira-NA Matos-JdR Gongora-Rubio-MR, "Low temperature and pressure lamination of LTCC tapes for meso-systems", *Proceedings, 2004 IMAPS Conference, Ceramic Interconnect Technology, Denver, USA, WP13, 2004.*
- [4] Jurków-D Golonka-L, "Novel cold chemical lamination bonding technique - a simple LTCC thermistor-based flow sensor", *Journal of the European Ceramic Society* 29 (10), 1971-1976, 2009.
- [5] Malecha-K Jurków-D Golonka-LJ, "Comparison of solvent and sacrificial volume-material-based lamination processes of low-temperature co-fired ceramics tapes", *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (6), 065022, 2009.
- [6] Khoong-LE Tan-YM Lam-YC, "Overview on fabrication of three-dimensional structures in multi-layer ceramic substrate", *Journal of the European Ceramic Society* 30 (10), 1973-1987, 2010.
- [7] Hyppölä-R Husson-I Sundholm-F, "Evaluation of physical properties of plasticized ethyl cellulose films cast from ethanol solution - part I", *International Journal of Pharmaceutics* 133 (1-2), 161-170, 1996.